

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

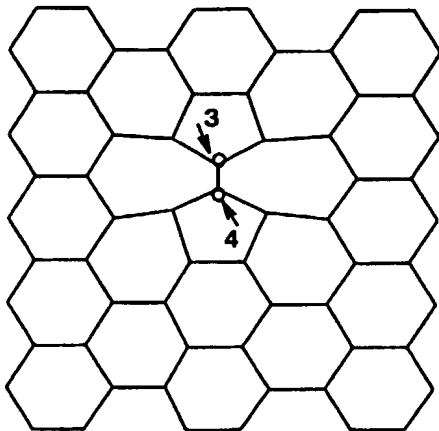
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024623 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/04, 31/02, 21/064 (MIYAMOTO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区 芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010593
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003) (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒107-0052 東京都港区 赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-264137 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本 良之

(54) Title: METHOD FOR PREPARING REACTIVE LAYERED MATERIAL IN GRAPHITE FORM

(54) 発明の名称: 反応性グラファイト状層状物質の製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a reactive layered material in the form of graphite, which comprises a step of allowing atoms present adjacent to a vacant hole contained in a layered material in a graphite form to bond with each other to reduce the number of dangling bonds in the vicinity of the vacant hole, to thereby form a portion for introduction, a step of introducing an atom (3) and an atom (4), which are the atoms of elements constituting said layered material and form a diatomic molecule, into the resultant introduction portion, and a step of forming new bonds between the introduced atom (3) and the introduced atom (4) and said layered material. The method allows the preparation of a reactive layered material in the form of graphite which retains the stability of a base material and also exhibits a high chemical reactivity.

(57) 要約: 本発明は、母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質の製造方法を提供する。本発明にかかる製造工程では、まず、グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接する原子同士を結合させることにより、空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する処理を施す。次に、形成される導入部に、該グラファイト状層状物質を構成する原子の二原子分子である、導入原子 3 および導入原子 4 を導入する。そして、導入原子 3 および導入原子 4 と、該グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる。

WO 2004/024623 A1

明 細 書

反応性グラファイト状層状物質の製造方法

技術分野

本発明は、反応性グラファイト状層状物質の製造方法に関する。

背景技術

グラファイトや窒化ホウ素層などのグラファイト状層状物質や、その円筒構造で構成されるナノチューブは、化学的な反応性が低い。グラファイト状層状物質に反応性を付与する方法として、反応性の官能基を化学的に修飾する方法や、欠陥を意図的に導入する方法が考えられる。このうち、欠陥を意図的に導入する方法として、カーボンナノチューブを構成する炭素原子の結合の一部を切断し、ダングリングボンド（未結合手）を形成する方法が提案されている（特開平 7-172807 号公報）。

この方法は、カーボンナノチューブに穴をあけたり、枝分かれを生じさせたり、または、これを切断する方法としては効果的であった。しかし、カーボンナノチューブに大きなクレーター構造を形成する方法であるため、形成されたダングリングボンドから母体材料が腐食したり、劣化したりする可能性があり、材料を長期間使用することが困難であった。

発明の開示

上記事情に鑑み、本発明は、母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質の製造方法を提供することを目的とする。

本発明によれば、

グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接し、ダングリングボンドを有する原子同士を結合させることにより、前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程；

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程；および

導入された前記分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法が提供される。

本発明において、反応性グラファイト状層状物質とは、化学的な反応性を有するグラファイト状層状物質のことをいう。グラファイト状層状物質とは、グラファイトや h -BN（六方晶窒化ホウ素）等のように、六方晶系の主骨格を有する単層または多層物質をいう。

本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法において、母体材料であるグラファイト状層状物質中の空孔に隣接する原子は、エネルギー的に不安定なダングリングボンドを有する。本発明に係る製造方法は、このダングリングボンド同士を結合させ、また、新たな原子または分子の導入部を形成させる工程を含む。この工程は、母体材料を構造的に緩和させる工程である。

「構造的に緩和させる」とは、系の内部エネルギーを低下させることを意味し、これにより系のダングリングボンド数が減少する。空孔近傍を緩和させた場合、グラファイト状の蜂の巣構造よりはエネルギー的に不安定であるものの、準安定化された結合状態を有する構造が得られる。該構造が導入部である。

さらに、生成された導入部に、グラファイト状層状物質を構成する原子または分子を導入した後、導入された分子あるいは原子と母体材料との間に、新たな結合を生じさせる工程を含む。本発明に係る製造方法においては、母体物質中の空孔近傍に導入部を形成した後、新たな原子または分子が導入されるため、導入された原子または分子と母体材料とが結合した際に、グラファイト状の蜂の巣構造に戻らず、準安定な構造が形成される。得られた準安定構造は、構造的に緩和されており、自発的消失が抑制されている。従って、本発明に係る製造方法により、グラファイト状層状物質の構成成分以外の元素を用いた化学的な修飾を必要とせず、かつ高い化学的な反応性を有する構造を、安定的に形成することが可能であ

る。

本発明の製造方法において、前記導入部を形成する工程、または前記新たな結合を生じさせる工程は、前記グラファイト状層状物質にアニーリングまたは光励起を施す工程を含むことができる。こうすることにより、導入部または新たな結合をより一層効果的に生じさせるとともに、母体材料の骨格構造の劣化を抑制することができる。

本発明によれば、また、

グラファイト状層状物質に空孔を形成する工程；

前記空孔に隣接する原子同士を結合させることにより前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程；

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程；および

前記導入分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法が提供される。

本発明に係る製造方法は、グラファイト状の蜂の巣構造を有する母体材料に空孔を形成する工程を含むため、化学的な反応性を有する構造を効果的に形成することができる。また、一の空孔中あたりの原子数が制御されるため、母体材料の劣化を抑制することができる。

本発明の製造方法において、空孔を形成する前記工程は、前記グラファイト状層状物質に電子ビームを照射する工程を含むことができる。こうすることにより、空孔をより一層効果的に形成することができる。

本発明の製造方法において、一の空孔あたりの原子空孔数が一または二である構成とすることができる。原子空孔数が二である場合、化学的な反応性を有する構造は、ダングリングボンドを伴わない。よって、ダングリングボンドと不純物等との反応や、母体材料の化学結合ネットワークの破壊を抑制することができる。従って、母体材料の機械的強度等の低下が抑制された、反応性グラファイト状層

状物質を安定的に製造することが可能となる。また、原子空孔数が一である場合も、反応性を有する構造は、ダングリングボンド伴わない構造とすることができる。

本発明の製造方法において、前記グラファイト状層状物質は、グラファイトを含むことができる。また、窒素原子およびホウ素原子を主として含むこともできる。これらの物質は、グラファイト状の蜂の巣構造を有しているため、本発明に係る製造方法により、効果的に活性化することができる。

本発明の反応性グラファイト状層状物質の製造方法において、前記グラファイト状層状物質は、ナノチューブの側壁を構成していてもよい。こうすることにより、化学的な反応性に乏しいナノチューブを活性化し、かつ母体材料の化学結合ネットワークの破壊を抑制することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明する図であり、空孔を形成する工程の一例を示す。

図 2 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明する図であり、該層状物質中に形成される空孔の一例を示す。

図 3 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明する図であり、該層状物質中に形成される導入部の一例を示す。

図 4 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明する図であり、導入部に該グラファイト状層状物質を構成する分子または原子を導入する工程の一例を示す。

図 5 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の一例を説明する図であり、該層状物質中に形成される化学的な反応性を示す構造の一例を示す。

図 6 は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の他の一例を説明する図であり、空孔を形成する工程の他の一例を示す。

図7は、本発明に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法の他の一例を説明する図であり、該層状物質中に形成される化学的な反応性を示す構造の他の一例を示す。

その際、図1、図4、ならびに、図7中の符号は、それぞれ、下記の意味を有する：

- 1 脱離原子
- 2 脱離原子
- 3 導入原子
- 4 導入原子
- 5 脱離原子

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

図1は、母体材料となるグラファイト状層状物質の蜂の巣構造を示す。母体材料として、六方晶系の層状構造を有する物質、例えば、グラファイト、 $h-BN$ （六方晶窒化ホウ素）などを用いることができる。母体材料は、単層構造を有しても、多層構造を有してもよい。また、シート状の化合物であっても、円筒状の化合物であってもよい。層状の化合物として、例えば、HOPG（高配向性層状グラファイト）を用いることができる。また、円筒状の化合物としては、例えば、ナノチューブ構造を有する化合物を母体材料として用いることができる。また、六方晶 BC_2N を用いることもできる。

図1に示す骨格構造を有するグラファイト状層状物質に、空孔を形成する。このとき、一の空孔当たりの原子空孔数を制御する。空孔サイズが大きいほど、母体材料が劣化しやすいためである。例えば、一の空孔当たりの原子空孔数を、六以下とすることができる。また、好ましくは、一の空孔当たりの原子空孔数を二以下とする。こうすることにより、後述するように、母体材料に化学的な反応性を効果的に付与し、かつ母体材料の構造の劣化を抑制することができる。以下、

一の空孔当たりの原子空孔数が、一または二である場合を例に、本実施形態に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法について説明する。

図1に示す構造において、脱離原子1および脱離原子2のような、隣接する2個の原子を脱離させた場合、図2に示す構造が得られる。図2に示す構造は、隣接した2個の原子が脱離した空孔を有する。母体材料がグラファイト系の物質である場合、隣接する2個の炭素原子が脱離し、h-BN系の材料である場合、互いに隣接する窒素原子およびボロン原子が1個ずつ脱離する。

グラファイト状層状物質に空孔を形成する方法として、電子ビーム照射を用いることができる。こうすることにより、一の空孔当たりの原子空孔数を効果的に制御することができる。電子ビーム照射の方法として、例えば、特開平10-139411号公報に記載の方法や、Hidefumi Hiura, J. Materials Research Vol. 16, p. 1287 (2001)に記載の方法を用いることができる。

母体材料となるグラファイト状層状物質に空孔を形成する他の方法として、Heガス、Neガス、Arガス等、母体材料二原子分の質量に近い質量を有する不活性ガスイオンを照射する方法を用いることもできる。

次に、母体材料に形成された空孔に構造緩和過程を付与する。空孔周辺の原子にはダングリングボンドが多数発生し、エネルギー的に不安定であるからである。構造緩和させることにより、空孔に隣接する原子同士が結合し、ダングリングボンド数が減少するとともに、空孔の拡大等の試料破壊が抑制される。

構造緩和の方法として、例えば、熱によるアニーリングを用いることができる。アニーリングは、例えば、1000K以上の温度で10分以上5時間以下の処理とすることができる。また、アニーリングの代わりに、局所的に光励起を生じさせ、原子運動を誘起することもできる。光励起の場合、室温中で、例えば、 10^{-14} 秒以上 10^{-12} 秒以下の処理とすることができる。

こうして、図3に示す導入部が得られる。母体材料中のダングリングボンド数の減少は、赤外線吸収スペクトルの解析や、STM（走査型トンネル顕微鏡）を

用いた測定、また原子核の振動数変化測定の結果等から算出することができる。

得られた導入部に、母体材料の構成成分である分子あるいは原子を導入する。図4には、導入原子3および導入原子4からなる二原子分子を導入する場合が示されている。例えば、母体材料がグラファイト系物質の場合、 C_2 分子を供給する。ここで、図2に示すように、空孔に隣接する原子同士が結合していない段階でこの分子を供給した際には、図1に示す構造に戻る。これに対し、本実施形態においては、空孔に隣接する原子同士が結合した後に C_2 分子が供給されるため、エネルギー的に安定である図4の構造が得られる。すなわち、導入原子3および導入原子4は、導入部の長軸方向と C_2 分子の結合軸が平行となるように導入される。導入される C_2 分子は、エチレンやアセチレン等の炭化水素分子をプラズマ等で分解することにより得られる。例えば、特開2001-262343号公報に記載の方法等を用いることができる。また、母体材料がBN系の物質である場合、例えば、窒素とHfB₂混合ガスとをプラズマにより励起させてBN分子を発生させ、これを母体材料の導入部に導入する方法を採用することができる。

図4に示すように、導入部に導入原子3および導入原子4からなる二原子分子を導入した後、再び構造緩和過程を付与する。上述と同様に、1000K以上でのアニーリング、光励起等の方法を用いることができる。こうすることにより、導入分子あるいは原子と母体材料との間に、新たな結合が生じる。

こうして得られた構造が、図5に示される構造である。図5に示す構造は、二個の五員環および二個の七員環とを含み、二個の七員環は、五員環の頂点同士を結合する単結合と、頂点および頂点と隣接する原子との二個の単結合とを含み、導入原子3と導入原子4との結合軸が、図1における脱離原子1と脱離原子2との結合軸から90°回転するように再配置された構造である。図5に示す構造は、準安定なStone-Wales型構造である。例えば、BN系物質において、図5のStone-Wales型構造が存在する場合、ホウ素原子同士、窒素原子同士の化学結合を生じ、これらの同種元素結合による π 電子軌道が窒化ホウ素のバンドギャップ中に準位を形成するため、母体材料に化学的な反応性が付与さ

れる。母体材料中での図5に示す構造の形成は、導入部への新たな原子または分子の導入量の測定や、FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）、ラマン分光法などを用いた赤外吸収の観測により、確認することができる。

図5に示すStone-Wales型欠陥が、図1に示す構造に変化するために必要な活性化エネルギーは数eVであるため、これは自発的な消滅が生じないため安定な構造である。また、この構造は、ダングリングボンドを伴わないため、化学反応が生じた際にも、母体材料自体の化学結合の破壊や、それに伴う材料の劣化が生じにくく、寿命が長い。

なお、図1に示す構造を有する母体材料に電子ビームを照射した際に生じる空孔は、図2に示す二原子空孔だけでなく、図6に示すような単原子空孔であってもよい。例えば、母体材料としてBN化合物を用いた場合、B原子の方がエネルギー的に脱離しやすいため、図2に示す構造だけでなく、図6に示す構造が生じる。この場合、アニーリングまたは光照射等により、図7に示す構造を形成させる。図7において、脱離原子5はダングリングボンドを有するため、再び電子ビームを照射することにより、脱離原子5を脱離させる。脱離原子5の脱離後に、再度アニーリング等の構造緩和過程を付与することにより、図3に示す構造が得られる。従って、以降、二原子空孔を有する場合と同様に、化学的な反応性を有するStone-Wales型欠陥（図5）を生じさせることができる。

このように、本実施形態においては、母体材料となるグラファイト状層状物質に電子ビームを照射することによって得られた空孔として、二原子空孔と単原子空孔とが混在した場合においても、上記工程を繰り返すことにより、化学的な反応性を付与することが可能である。

本実施形態に係る反応性グラファイト状層状物質の製造方法は、図1から図5を参照して上に説明したように、

グラファイト状層状物質に八員環を形成する工程；

八員環中に二個の原子または二原子分子を導入する工程；および

八員環および八員環の長軸に平行な二つの単結合をそれぞれ共有する一対の五

員環と、二個の原子または二原子分子とから、二個の七員環と、二個の五員環とを形成する工程

を含む。また、単原子空孔が形成される場合、グラファイト状層状物質に九員環を形成する工程を含む。

なお、本実施形態により得られた反応性グラファイト状層状物質の応用分野には、特に限定はない。例えば、高い化学的な反応性を利用して、吸着材料、触媒担持材料として効果的に用いることができる。

実施例

(第1の実施形態)

本第1の実施形態においては、母体材料としてグラファイトを用いる。母体材料は、図1に示す蜂の巣形の骨格構造を有する。

まず、図1の骨格構造を有するグラファイトに、電子ビームを照射する。例えば、 10^{-5} Pa程度の減圧条件下において、母体材料に4 keVの電子ビームを照射する場合、例えば、5 mm×5 mm×2 mmの試料当たり、電流量を10 mA以上40 mA以下とし、照射時間を1分以下とする。こうすることにより、脱離原子1および脱離原子2、すなわち、隣接する二個の炭素分子が脱離し、母体材料に図2に示す二原子空孔が形成される。

次に、空孔の形成された母体材料をアニーリングする。アニーリングは、例えば、1000 K、30分の条件で行う。こうすることにより、空孔に隣接する炭素同士が結合し、図3に示す八員環構造が得られる。これが導入部となる。

次に、図3に示す導入部に、導入原子3および導入原子4からなる二原子分子、すなわち、 C_2 分子を導入する。こうすることにより、母体材料中に、図4に示す構造が生じる。 C_2 分子は、エチレングスやアセチレングスのプラズマ分解により発生させ、これに母体物質を接触させて、導入する。

そして、 C_2 分子が導入された母体材料を、再度アニーリングする。アニーリングは、例えば、1000 K、30分の条件で行う。こうすることにより、母体材

料中に、図5に示すStone-Wales型欠陥が生じる。

こうして得られた反応性グラファイトは、骨格中に図5に示す構造を有するため、化学的な反応性を有し、かつ、機械的強度が保持されている。

なお、グラファイト中に形成された図5に示す構造のStone-Wales型欠陥が化学的な反応性を有することは、Sara Letardi, Massimo Celino, Fabrizio Cleri, Vittorio Rosato, Surface Science Vol. 496, p. 33 (2002)に記載されるように、Stone-Wales型欠陥近傍の原子の化学結合力が他の原子と比較して上回っていることから裏付けられる。

(第2の実施形態)

本第2の実施形態においては、母体材料としてh-BNを用いる。本第2の実施形態においても、母体材料は、図1に示す蜂の巣形の骨格構造を有する。

まず、第1の実施形態と同様にして、母体材料に電子ビームを照射する。こうすることにより、隣接するホウ素原子および窒素原子が一個ずつ脱離し、図2に示す空孔が得られる。次いで、第1の実施形態と同様にして、アニーリングを行い、図3に示す導入部を形成させる。そして、窒素と HfB_2 混合ガスとをプラズマにより励起させてBN分子を発生させ、これを母体材料に接触させることにより、導入部に導入する。こうして得られた図4に示す構造に、再度アニーリングを施し、図5に示す構造のStone-Wales型欠陥を形成する。

本第2の実施形態においても、得られた反応性h-BNは、化学的な反応性を有し、かつ、機械的強度が保持されている。

産業上の利用の可能性

以上に説明したように、本発明によれば、
グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接する原子同士を結合させることにより、空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成し、

該導入部に、グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入し、導入分子あるいは原子とグラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる、一連の工程を含む製造プロセスによって、母体材料の安定性が維持され、かつ化学的反応性の高い反応性グラファイト状層状物質を安定的に製造する方法が実現される。

請求の範囲

1. グラファイト状層状物質に含まれる空孔に隣接し、ダングリングボンドを有する原子同士を結合させることにより、前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程；

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程；および

導入された前記分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

2. グラファイト状層状物質に空孔を形成する工程；

前記空孔に隣接する原子同士を結合させることにより前記空孔近傍のダングリングボンド数を減少させ、導入部を形成する工程；

前記導入部に、前記グラファイト状層状物質を構成する分子あるいは原子を導入する工程；および

導入された前記分子あるいは原子と前記グラファイト状層状物質との間に、新たな結合を生じさせる工程

を含む反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

3. 前記空孔を形成する工程は、
前記グラファイト状層状物質に電子ビームを照射する工程を含むことを特徴とする、請求の範囲 第2項に記載の方法。

4. 前記導入部を形成する工程、または前記新たな結合を生じさせる工程は、
前記グラファイト状層状物質にアニーリングまたは光励起を施す工程を含むことを特徴とする、請求の範囲 第1項～第3項のいずれか一項に記載の反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

5. 前記グラファイト状層状物質は、グラファイトを含むことを特徴とする、請求の範囲 第1項～第4項のいずれか一項に記載の反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

6. 前記グラファイト状層状物質は、窒素原子およびホウ素原子を主として含むことを特徴とする、請求の範囲 第1項～第4項のいずれか一項に記載の反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

7. 前記グラファイト状層状物質が、ナノチューブの側壁を構成することを特徴とする、請求の範囲 第1項～第6項のいずれか一項に記載の反応性グラファイト状層状物質の製造方法。

Fig. 1

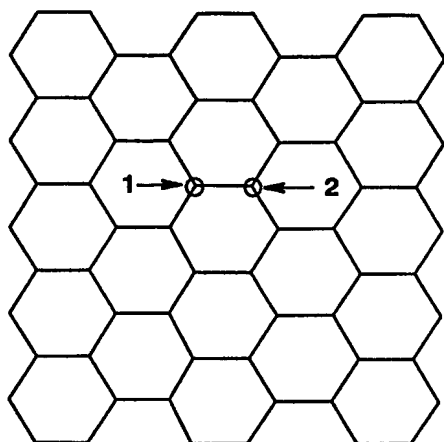


Fig. 2

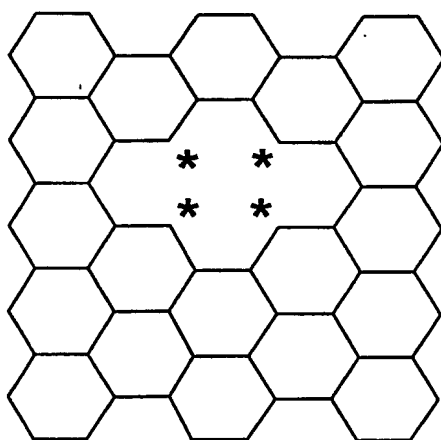


Fig. 3

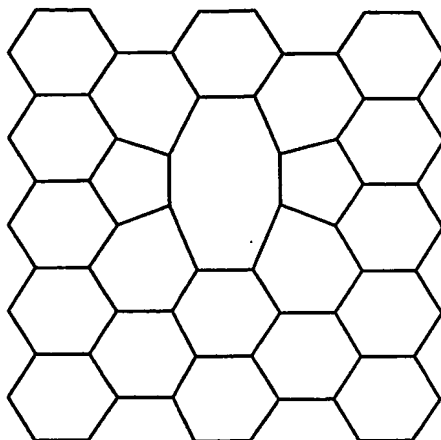


Fig. 4

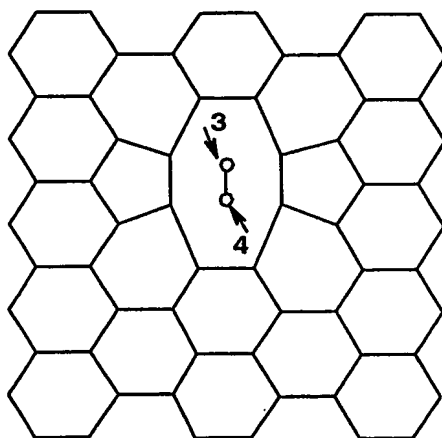


Fig. 5

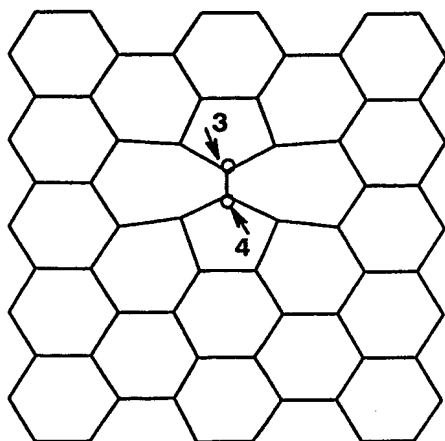


Fig. 6

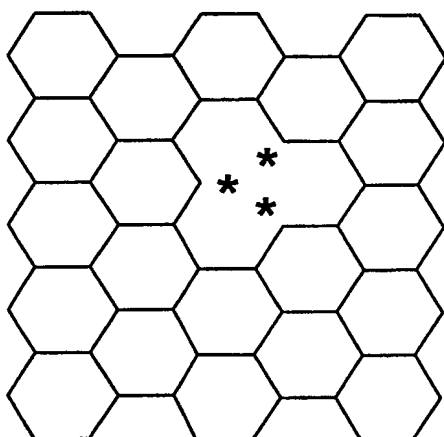
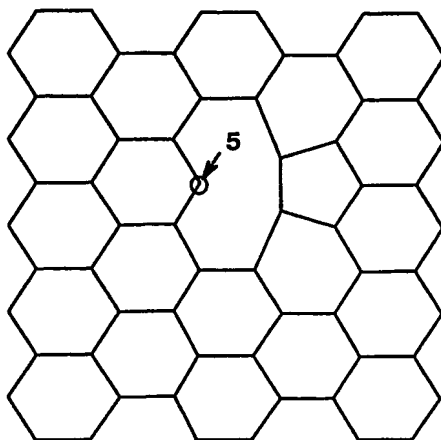


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01B31/04, C01B31/02, C01B21/064

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C01B31/04, C01B31/02, C01B21/064

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), Jstplus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A.V. KRASHENINNIKOV et al., Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation, PHYSICAL REVIEW B, 2002.04., Vol. 65, 165423	1-7
A	F. BANHART et al., The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1997, Vol. 269, pages 349 to 355	1-7
A	JP 10-139411 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 15 May, 1998 (15.05.98), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 27 October, 2003 (27.10.03)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03)
--	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-172807 A (NEC Corp.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 10-139411 A (NEC Corp.), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 6-184738 A (Mitsubishi Electric Corp.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims (Family: none)	1-7
A	D. GOLBERG et al., Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1997, Vol.279, pages 191 to 196	1-7

Inventions according to claims 1 to 7 relate to "a method for preparing a reactive layered material in the form of graphite". In the present specification, only a layered material in a graphite form having STONE-WALES type defects is described as the reactive layered material in the form of graphite. Example 1 relates to a method for forming STONE-WALES type defects in graphite, and example 2 relates to a method for forming STONE-WALES type defects in h-BN. However, in examples 1 and 2, the products by the above method are not verified by the use of a specific detection method with respect to whether or not they have STONE-WALES type defects nor with respect to their reactivity. Further, also from parts except examples in the present specification, it cannot be confirmed that a structure having STONE-WALES type defects or another reactive structure is actually formed.

According, the present specification lacks the disclosure in the meaning of PCT Article 5 and the support by the disclosure in the specification in the meaning of PCT Article 6, with respect to the method for preparing a reactive layered material in the form of graphite according to claims 1 to 7.

Despite of the above, the search for a method which uses a carbon nanotube or a boron nitride nanotube in place of a base material in example 1 or 2, respectively, has been carried out, since the search has been possible although the requirements of the disclosure and the support in the specification are lacked as described above.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/04, C01B31/02, C01B21/064

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B31/04, C01B31/02, C01B21/064

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), Jstplus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	A. V. KRASHENINNIKOV, et al, Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation, PHYSICAL REVIEW B, 2002. 04., vol. 65, 165423	1-7
A	F. BANHART, et al, The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1997, vol. 269, p. 349-355	1-7
A	JP 10-139411 A (住友金属工業株式会社) 1998. 05. 15, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-172807 A(日本電気株式会社)1995. 07. 11, 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-139411 A(日本電気株式会社)1998. 05. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-184738 A(三菱電機株式会社)1994. 07. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	D. GOLBERG, et al, Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1997, vol. 279, p. 191-196	1-7

・請求の範囲第1－7項記載の発明は、「反応性グラファイト状層状物質の製造方法」に関するものである。明細書には、反応性グラファイト状層状物質として、STONE-WALES型欠陥を有するグラファイト状層状物質に関してのみ記載され、実施例1は、グラファイトにSTONE-WALES型欠陥を生成する方法、実施例2は、h-BNにSTONE-WALES型欠陥を製造する方法に関するものである。しかしながら、実施例1, 2では、上記製法により得られたものがSTONE-WALES型欠陥を有する点を、実際に具体的な検出方法等により確認していない。また、実施例1, 2の製法によって得られたものの反応性も確認していない。そして、明細書の実施例以外の部分からも、請求の範囲第1－7項記載の製法によりSTONE-WALES型欠陥構造あるいは他の反応性構造が実際に形成されたことは確認できない。

したがって、請求の範囲第1－7項記載の反応性グラファイト状層状物の製造方法について、明細書はPCT第5条の意味での開示を欠き、また、PCT6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠いている。

ただし、実施例1, 2の方法及び、実施例1, 2の母体材料の代わりに、それぞれ、カーボンナノチューブ、窒化ホウ素ナノチューブを用いた方法については、上記のように明細書の開示及び裏付けに関する要件を欠いているものの、調査は可能であったため、これらについて調査を行った。